# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003260353 A

(43) Date of publication of application: 16.09.03

(51) Int. Ci

B01J 21/04

B01D 53/86

B01J 23/58

B01J 32/00

(21) Application number: 2002064449

(71) Applicant:

**NGK INSULATORS LTD** 

(22) Date of filing: 08.03.02

(72) Inventor: **NODA NAOMI** 

SUZUKI JUNICHI TAKAGI SHIGEKAZU

# (54) CARRIER CARRYING ALUMINA, CATALYST **BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING CARRIER CARRYING ALUMINA**

### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carrier in which a catalyst body hardly causing deterioration of the carrier by alkali metals or alkaline earth metals even for long-term use can be manufactured even when the carrier carries alkali metals or alkaline earth metals, particularly a catalyst material comprising Li, Na, K and Ca, typically a NOx occlusion catalyst as a catalyst COPYRIGHT: (C)2003, JPO

material for cleaning exhaust gas from an automobile, and to provide a method for manufacturing the carrier, and to provide a catalyst body comprising the carrier carrying the catalyst material.

SOLUTION: In the carrier having a specified structure, alumina, and if desired, a substance which easily reacts with alkali metals and/or alkaline earth metals to be used as the catalyst component, and/or alkali metals and/or alkaline earth metals are disposed in the carrier and/or on the surface of the cell wall of the carrier.

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-260353 (P2003-260353A)

(43)公開日 平成15年9月16日(2003.9.16)

(51) Int.Cl.7	4869
B 0 1 D 53/86 Z A B 23/58 32/00 32/00 B 0 1 D 53/36 Z A B C 審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 (21)出願番号 特願2002-64449(P2002-64449) (71)出願人 000004064 日本母子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56 本母子株式会社内 (72)発明者 野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56 本母子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	69
B 0 1 J 23/58 32/00 B 0 1 D 53/36 Z A B C 審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 (21)出願番号 特願2002-64449(P2002-64449) (71)出願人 000004064 日本碍子株式会社 受知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56 本碍子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	
B 0 1 D 53/36 Z A B C   審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全   (21)出願番号   特願2002-64449(P2002-64449)   (71)出願人 000004064   日本母子株式会社   愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番5(72)発明者 野田 直美   愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番5(本母子株式会社内   (72)発明者 鈴木 純一	11 百)
審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 (21)出願番号 特願2002-64449(P2002-64449) (71)出願人 000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番50 (72)発明者 野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番50 本碍子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	11 百)
(21)出願番号 特願2002-64449(P2002-64449) (71)出願人 000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 (72)発明者 野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 本碍子株式会社内	11 頁)
日本碍子株式会社 (22)出顧日 平成14年3月8日(2002.3.8) 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 (72)発明者 野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 本碍子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	547
(22) 出顧日 平成14年3月8日(2002.3.8) 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 (72)発明者 野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 本码子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	
(72)発明者 野田 直美 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 本碍子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56 本碍子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	<del>;</del> 号
本碍子株式会社内 (72)発明者 鈴木 純一	
(72)発明者 鈴木 純一	)号 日
	)号 日
本碍子株式会社内	• -
(74)代理人 100088616	
弁理士 渡邉 一平	
最終]	·

(54) 【発明の名称】 アルミナ担持担体、触媒体及びアルミナ担持担体の製造方法

### (57)【要約】

【課題】 触媒材として自動車排ガス浄化用のNOx吸 蔵触媒に代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属、特に、Li、Na、K、Caを含有した触媒材を担持しても、長期使用してもアルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化が発生しにくい触媒体を製造可能な担体、同担体の製造方法、同担体に触媒材を担持した触媒体を提供する。

【解決手段】 特定の構造を有する担体において、前記担体内および/または前記担体のセル壁表面に、アルミナと、所望により触媒成分として用いるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および/またはアルカリアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属とを配置してなることを特徴とする担体により達成。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、 リング、フォームからなる群から選ばれた一種の構造体 からなる担体であって、

1

前記担体内および/または前記担体のセル壁表面に、ア ルミナを配置してなることを特徴とする担体。

【請求項2】 前記担体内および/または前記担体のセ ル壁表面に、さらに触媒媒成分として用いるアルカリ金 属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質 および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土 10 類金属を配置してなる請求項1に記載の担体。

【請求項3】 前記アルカリ金属および/またはアルカ リ土類金属と反応しやすい物質がシリカである請求項2 に記載の担体。

【請求項4】 前記シリカが前記担体上に直接配置さ れ、その上にアルミナが配置されているものである請求 項2または3に記載の担体。

【請求項5】 前記担体がハニカム体である請求項1~ 4のいずれか1項に記載の担体。

【請求項6】 前記担体が、主成分としてコージェライ トを含有したものである請求項1~5のいずれか1項に 記載の担体。

【請求項7】 前記アルミナが、ケーアルミナ、δーア ルミナ、 $\eta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ及 び非品質アルミナからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有するものである請求項1~6のいずれか1項に 記載の担体。

【請求項8】 前記アルミナが、主成分としてα-アル ミナを含有するものである請求項7に記載の担体。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか1項に記載の担 30 体に触媒材を担持したものである触媒体。

【請求項10】 触媒材がアルカリ金属および/または アルカリ土類金属を含有するものである請求項9に記載 の触媒体。

【請求項11】 アルミナを担体に担持させてプライマ リーなアルミナが担持された担体を得、次いで、得られ た担体を少なくとも1回焼成することを特徴とするアル ミナが担持された担体の製造方法。

【請求項12】 前記プライマリーなアルミナが担持さ れた担体を、乾燥処理後少なくとも1回焼成する請求項 40 11 に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項13】 前記プライマリーなアルミナが担持さ れた担体を、200℃以上の温度で少なくとも1回焼成 する請求項11又は12に記載のアルミナが担持された 担体の製造方法。

【請求項14】 前記プライマリーなアルミナが担持さ れた担体を、1300℃以下の温度で少なくとも1回焼 成する請求項11~13のいずれか1項に記載のアルミ ナが担持された担体の製造方法。

【請求項15】 前記アルミナの担持にアルミナ粉末、

アルミナゾル、またはアルミナ粉末とアルミナゾルとの 組み合わせから選ばれたいずれか1種の材料を使用する 請求項11~14のいずれか1項に記載のアルミナが担 持された担体の製造方法。

【請求項16】 前記アルミナの担持にアルミナゾルを 使用する請求項11~13のいずれか1項に記載のアル ミナが担持された担体の製造方法。

【請求項17】 触媒成分として用いるアルカリ金属お よび/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質およ び/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土類金 属を担持させる工程を含む請求項11~16のいずれか 1項に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項18】 前記触媒成分として用いるアルカリ金 属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質 および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土 類金属の担持に、前記触媒成分として用いるアルカリ金 属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質 および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土 類金属のゾルを使用する請求項17に記載のアルミナが 20 担持された担体の製造方法。

【請求項19】 前記触媒成分として用いるアルカリ金 属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質 および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ土 類金属のゾルがシリカゾルである請求項17または18 に記載のアルミナが担持された担体の製造方法。

【請求項20】 前記焼成を2回行う請求項11~13 のいずれか1項に記載のアルミナが担持された担体の製 造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミナ担持担 体、同担持担体の製造方法および触媒体に関する。さら に詳しくは、触媒材として自動車排ガス浄化用のNO、 吸蔵触媒に代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金 属、特に、Li、Na、K、Caを含有した触媒材を搭 載するために使用する担体であって、アルカリ金属やア ルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、触媒材を 搭載して長期使用しても実質的に劣化が発生しない触媒 体用として使用可能な担体、該担体の製造方法、並びに 該担体にNO、吸蔵触媒に代表されるアルカリ金属やア ルカリ土類金属、特に、Li、Na、K、Caを含有し た触媒材等を担持した触媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リ ーンバーンエンジンや直噴エンジン等が普及するに伴 い、リーン雰囲気下で、排ガス中のNOxを効果的に浄 化することのできるNOx吸蔵触媒が実用化された。N Ox吸蔵触媒に用いられるNOx吸蔵成分としては、K、 Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のア

50 ルカリ土類金属、La、Y等の希土類等が知られてお

(3)

り、特に、BaはNO、吸蔵触媒の実用化当初より広く 使用されている。また、最近では、髙温度域でのNO、 吸蔵能に優れるKの添加が試みられつつある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】 ところで、NOx吸 蔵触媒は、通常、前記NO、吸蔵成分を含む触媒材を、 コージェライトのような酸化物系セラミックス材料やF e-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担 持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下 で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金 属、とりわけ、Li、Na、K、Caに腐食され、劣化 しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミック ス材料で構成されているコージェライト担体の場合に は、前述のアルカリ金属等と反応してクラックが発生す るなどして深刻な問題となっている。

【0004】 なお、排ガス浄化用触媒体には、従来か ら活性アルミナが、貴金属等に代表される触媒活性成分 を高分散させるための高比表面積を有する担持母材とし て使用されているが、本発明では、アルカリ金属および /またはアルカリ土類金属を含有する触媒材を担体に担 20 持してなる触媒体において、触媒担持の前の担体にアル ミナのプレコートを施すことによって、コージェライト ハニカムに代表される担体を触媒層中のアルカリ金属お よび/またはアルカリ土類金属との接触、ひいてはそれ 等との反応から保護する目的であるという点で異なる。 【0005】 本発明は、このような従来の問題に鑑み てなされたものであり、その目的とするところは、NO x吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を 含有する触媒材を担持するに好適な担体であって、触媒 体として使用した場合において、アルカリ金属やアルカ リ土類金属による担体の劣化抑止が可能で、かつ、長期 使用の可能な担体、該担体の製造方法、および該担体に 触媒材を担持させた触媒体を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アル カリ金属および/またはアルカリ土類金属を含有する触 媒材を担持するに好適な担体において、担体内および/ または担体のセル壁表面に、アルミナを配置してなると とを特徴とする担体、および該担体に触媒材を担持させ た触媒体が提供される。

【0007】 また、本発明によれば、アルミナを担体 に担持させる工程と、所望により触媒成分として用いる アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属と反応し やすい物質および/またはアルカリ金属および/または アルカリ土類金属を担体に担持させる工程とを含み、か くして得られた担持担体を焼成することを特徴とするア ルミナが担持された担体の製造方法が提供される。

[0008]

【発明の実施の形態】 本発明においては、触媒材とし て用いるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属 50

に対して反応性の低いアルミナを担体内および/または 担体のセル壁表面に予め配置しておく。このようにして おくことにより、触媒材を担持させた触媒体が使用中に 髙温に晒されても、担体はアルミナによってアルカリ金 属および/またはアルカリ土類金属から保護され、これ らとの反応が抑えられるため、結果的に劣化が抑止され

【0009】 アルミナは様々な相が知られているが、 本発明においては、安定性が重要であり、アーアルミ ナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ、非晶質アルミナ等が好適である。一般的に は、α-アルミナは、使用環境によっては高耐食性の点 で、好ましく、非晶質アルミナは、緻密な保護膜を形成 し易いという点で好ましく、また、ケーアルミナは、触 媒材との馴染みがよいという点で好ましいといえる。し かしいずれにしても、所望とする厚さのアルミナ層が形 成されておれば、アルミナ相の種類には実質的に左右さ れることなく、所望とする効果が発揮されることは驚く べきことであるといえる。

【0010】 なお、アルミナの各相は、単独で用いて もよく、また複数相を混合させて配置させてもよい。例 えばα相と非晶質、γ相と非晶質を混合配置させること によって、α相やγ相の特質を発現させつつ、非晶質の 緻密性を併せ持たせることができて、好ましい。

【0011】 担持(配置)するときのアルミナの形態 には特に制限はなく、アルミナ単独でも、他の物質との 複合物、混合物であってもよいが、耐食性の観点からは アルミナが90質量%以上であること、さらには実質的 にアルミナ単独、換言すれば、アルミナのみを配置する ことが好ましい。 他成分を複合および/または混合させ る場合には、それ自体アルカリ金属および/またはアル カリ土類金属に対して耐食性の高いものや、アルミナの 耐食性や耐熱性を高める作用を有するものを選択すると とが好ましい。

【0012】 なお、アルミナ源として、アルミナ粉 末、好ましくは、アルミナゾルを、より好ましくは、ア ルミナ粉末とアルミナゾルとを、さらに好ましくは実質 的にアルミナ粉末とアルミナゾルのみを用いる。なお、 アルミナ源としては、実質的にアルミナゾルのみを用い ることにより、緻密なアルミナを担体にコーティングで きるので好ましい。また、アルミナゾルとアルミナ粉末 をコーティングすることにより、アルミナゾル単独のコ ーティングの場合と比較して、より高い焼成温度を採用 でき、また形成されるアルミナコーティングの表面部分 での亀裂の発生も無く、さらに、より少ないコーティン グ回数で所定量のアルミナをコーティングできるので好 ましい。使用するアルミナの種類、担持方法、焼成条件 などについては、以下に詳述する。

【0013】 具体的なアルミナ源としては、担持方法 との関係により、例えば、固体(粉末)を用いて担持す

る場合には、酸化物等、液体(溶液又は分散液)を用いて担持する場合には、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物、有機酸塩、アルミナゾル等の各種溶液又は分散液(以下、「アルミナ源含有液」と総称する)が適宜用いられ、中でも、焼成等の処理により、アルミナ以外の成分は触媒体内に残留しないような形態のものが好ましい。アルミナを担体内および/または担体と触媒材との間に配置する方法としては以下のような方法を挙げることができる。

【0014】 [アルミナを担体内に配置する方法] 比較 10 的粘性の低いアルミナ源含有液に担体を浸漬することに より、同液を触媒などでコーティングされいないいわゆ るバージン担体内部に浸透させ、同担体内にアルミナ源 を配置させることができる。この方法は、担体が多孔質 である場合に好適に用いられ、開気孔の表面にまでアル ミナ源を導入することができる。また、担体を作製する 段階(製造工程)で、原料にアルミナ源を添加しておく 手法であってもよい。この場合、アルミナ源は、溶液又 は分散液の形で添加しても、酸化物をはじめとする固体 (粉末)の形で添加してもよい。添加したアルミナ源 は、担体の製造工程において他原料と化合物を形成して もよいが、アルミナとして存在する方が好ましい。アル ミナ源含有液に担体を浸漬する手法と担体原料にアルミ ナ源を添加しておく手法とでは、担体材の露出すなわち 触媒材中のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金 属との接触を抑制する観点からは、前者の浸漬手法の方 が好ましい。当然、担体の材質そのものをアルミナとす ることが、最も耐食性を向上させ得るが、この場合に は、アルミナの低耐熱衝撃性が問題とならないように、 使用時に温度制御することや用途を限定すること等が必 要である。

【0015】 [アルミナを含むプレコート層を、担体のセル壁表面に配置する方法] 担体内にアルミナを配置する場合とは異なり、担体の構造によって特に影響を受けることは少ない。具体的な手法としては、アルミナゾル等を含む比較的粘性の高い溶液又は分散液を用い、同液で担体をコーティングすることによって担体と所望の効果を発揮する触媒材からなる層との間にアルミナをプレコート層として配置することができる。アルミナ源としてアルミナゾルを、固形分で全体の50質量%以上、さらには90質量%以上用いると、緻密なプレコート層を形成し易いという点で好ましい。実質的にアルミナゾルのみを用いることがより一層好ましい。

【0016】 他の例としては、例えば、アルミナ粉末等をスラリー化してコーティングすることによりこのプレコート層を配置してもよく、さらに、スラリー化の際、有機バインダーおよび/または無機バインダーを添加する手法も、プレコート層が剥離し難くなる点で好ましい。中でも、アルミナゾルは、プレコート層中のアルミナ割合が高まり、且つ緻密化にも寄与するという点

で、最も好ましい。アルミナ粉末を用いる場合には、前述の様に各種相のものが、好適に用いられる。また、相や粒径や組成等が異なる複数種を混合して用いてもよく、別々に順を追ってコーティングしてもよい。なお、これらのプレコート層を配置する手法において、担体が多孔質である場合には、コーティングの際に溶液又は分散液やスラリーの一部が開気孔等を通じて担体内に侵入することもあるが、特に問題はない。

【0017】 上記においては、アルミナを担体内に配置する方法とアルミナを含むプレコート層を、担体のセル壁表面に配置する方法との分けて説明したが、以下は、両方法に共通する事項についてまとめて説明することとする。

【0018】 アルミナ粉末とアルミナゾルとを交互にコーティングするのも好ましい実施態様のひとつである。この際、先ず、アルミナ粉末をコーティングし、次いで、アルミナゾルをコーティングすれば、コーティングの表面をより緻密にできるし、逆にアルミナゾルを先ずコーティングし、次いで、アルミナ粉末をコーティングを指コーティングし、次いで、アルミナ粉末をコーティングにあずコーティングに、アルミナ粉末のコーティングにあたり、無機バインダーとしてさらにアルミナゾルを同時に使用してもよい。形態、粒径、相、組成、濃度等の異なる複数種のアルミナ源を用い、それ等を順次コーティングする場合には、最表面の成膜性の観点からは、粒径の大きい種から順にコーティングしていくことが好ましい。

【0019】 アルミナゾルを用いる場合、ゾル中のA 1,O,含有量は、3~30質量%が好ましい。3質量% 未満はコーティング回数の増大を招き、30質量%を超えると粘性の増大により、コーティング時に目詰まりが発生し易くなる等の不都合が発生する場合があるからである。さらに、5~25質量%がより好ましい。

【0020】 アルミナゾルを用いる場合、そのpH安定剤は、HC1、HNO,、CH,COOH等の酸が好ましいが、有機酸より無機酸の方がより好ましく、中でもHNO,が非常に好ましい。なお、その場合、アルミナゾルを構成する粒子(コロイド)の大きさは、担体がセラミック製ハニカム構造体などの多孔質である場合には、その微細孔まで侵入し得るように、アルミナゾルのコロイド平均粒径を担体の平均細孔径≥コロイド平均粒径、好ましくは担体の平均細孔径×10%≥コロイド平均粒径、とするように選択する。具体的には、コロイド平均粒径で500nm以下とすることが好ましい。200nm以下であれば焼成後に担体表面を緻密に覆うことができてより好ましく、100nm以下がさらに好まし

【0021】 アルミナ粉末を用いる場合、その粒径は、担体が多孔質である場合には、その微細孔まで侵入 し得る様、担体の平均細孔径≧アルミナ粉末平均粒径、

さらには担体の平均細孔径×30%≧アルミナ粉末平均 粒径、とすることが好ましい。具体的には、アルミナ粉 末の平均粒径が1μm以下であることが好ましく、0. 5μm以下であればさらに好ましい。

【0022】 アルミナ粉末とアルミナゾルを混合して用いる場合、その好適な混合比は、アルミナ粉末:アルミナゾル中A1,0,分=1:0.2~1:4である。両者の混合比で、アルミナ粉末を1:4以上となるようにアルミナ粉末を混合すると、用いたアルミナ粉末に由来する効果を好適に発現させることができ、一方1:0.2以上にアルミナゾルを混合すると、アルミナゾルに由来する緻密性を好適に発現させることができる。さらに好ましくは、両者の混合比は、1:0.5~1:2である。この範囲内では、両方のメリットをバランスよく発現させることができる。

【0023】 アルミナ粉末の他にも、ムライト、ジルコニア、チタニア、SiC等、他の耐食性に優れる材料の粉末を、アルミナゾルを始めとするアルミナ源含有液と混合してコーティングに用いるのも、好ましい手法である。

[0024] 同一のコート材、あるいは異なる形態、 相、粒径、組成、濃度のコート材を用いて複数回のコー ティングを行なう場合、各々のコーティング後に乾燥と 焼成を行なってもよく、また先にコーティングしたもの が、次のコーティング時に、焼成してなくても再溶出す る懸念が小さければ最後にまとめて焼成してもよいが、 その場合にも先のコーティングが終了した時点で、少な くとも乾燥を行なうことが好ましい。最後にまとめて焼 成する場合は、工程が簡略化できる一方、各々のコーテ ィングの後に乾燥→焼成を行う場合には、各々のコート 材に合わせて互いに異なる焼成条件を設定することが可 能となる。また、続く触媒コーティングで、既にプレコ ートしたものが再溶出する懸念が小さければ、乾燥のみ によってプレコートを終了することもできる。この場 合、触媒材担持後の焼成がアルミナ担持後の焼成を兼ね ることとなり、工程が簡略化される。乾燥は、ボックス 型乾燥機や熱風乾燥機による急速乾燥が簡便且つ効率的 であり、好適に適用されるが、コート表面のひび割れが 問題となる場合には、自然乾燥、調湿乾燥、真空凍結乾 燥等により改善することができる。

【0025】 上述の如く、コーティングをした後、乾燥させあるいは乾燥させることなく焼成してもよい。勿論、同一種類のコート材または相異なるコート材を複数回コーティングした後、焼成してもよく、各コーティングの後、焼成してもよい。複数回コーティングする場合には、成分、形態、相、粒径等の相異なるコート材を交互に使用してもよい。なお、複数回コーティングする場合には、各コーティング毎に焼成をして、コーティング→焼成の工程を繰り返してもよい。この場合には、最初の焼成の前後で、同一のコート材を用いてもよく、ま

た、最初の焼成の前後で、成分、形態、相、粒径等いずれかにおいて相異なるコート材を用いてもよい。焼成を 2度行う場合には、1回目と2回目の焼成を同一条件で行ってもよく、1回目と2回目の焼成を異なる条件で行ってもよい。

【0026】 異なる形態、相、粒径、組成、濃度等を有する複数のアルミナ源またはアルミナ源を用い、さらに必要に応じてアルカリ金属と反応しやすい成分や後述するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を併10 用し、「担体内配置」と「中間層配置」を組み合わせて適用することも、好ましい手法である。

【0027】 担体が多孔質である場合、コーティングにより吸水率を20%以下、さらには10%以下に低減することが好ましい。アルミナのコーティングの後、アルカリ金属を含む触媒材スラリーを担持する際、同スラリーの担体内部への浸透を抑制できるからである。

【0028】 アルミナを担体内および/または担体の セル壁表面に担持する(配置する)方法はこれらに限ら れないが、何れの場合にも、アルミナを担持した段階で 一旦250℃以上の温度で焼成するなどしてアルミナを 20 固定化する。触媒材を担持させるには、所望とする効果 を発揮する触媒材、例えば、アルカリ金属および/また はアルカリ土類金属を含むNO,吸蔵触媒材からなる層 をアルミナの上に設けることが好ましい。500℃以上 とすれば一層確実に固定化される。アルミナを担持する 際に、アルミナそのもの以外のアルミナ源を用いた場合 には、用いたアルミナ源が脱水又は分解又は酸化してア ルミナを生成する温度以上の温度で焼成を行うことが好 ましい。特に、アルミナゾルを含むコート材をコーティ 30 ングする場合には、アルミナゾルが80~150℃で固 化するため、80~250℃の乾燥のみで固定化させて もよい。この場合、工程が簡易になるばかりでなく、コ ーティングの表面に熱により亀裂が入るのを抑制すると とができる。

[0029] さらに、焼成温度を制御することによ り、所望のアルミナ相を発現させることも可能である。 例えば、耐食性の高い α相を得たい場合、 α-アルミナ 粉末を原料としてコーティングすることもできるが、ア - アルミナ等の他相のアルミナ粉末又はアルミナゾル等 40 の別のアルミナ源を用いて担持を行った後、大気雰囲気 にて1000℃以上の温度で焼成することにより、α化 を促進するのも、緻密なα-アルミナ相を形成させると いう点で好ましい手法である。さらに、1100℃以上 とすると、α化が加速されるため、さらに好ましい。焼 成後に全てα相となっていることも、好適な形態であ る。逆に、γ相を得たい場合には、900℃以下で焼成 することが好ましい。触媒体を連続して製造するに際し ては、焼成温度によるアルミナ相制御は、触媒材担持後 の焼成工程においても可能であるが、設定できる温度 50 は、触媒材が劣化しない範囲に留める必要がある。

【0030】 アルミナの担持は、既に述べた如く、必 要に応じて複数回行ってもよい。その場合、乾燥工程を 間に挿みながら含浸やコーティングのみを複数回繰り返 して最後に焼成を行ってもよいし、最後だけでなく、複 数回の含浸やコーティングの間にも焼成を行ってもよ い。その際、コート材、例えば、アルミナ源の種類、性 質等は勿論のとと、担持方法、乾燥・焼成条件等は、回 によって同一であっても異なっていてもよい。例えば、 1回目の担持では、アルミナ源の含浸又はコーティング の後に、少なくとも1000℃以上、好ましくは110 0℃以上の温度で焼成して、緻密なα相を生成させ、続 く2回目の担持では、アルミナ源の含浸又はコーティン グの後に、9.00℃以下の温度で焼成することによって 馴染みをよくさせることを好適例として挙げることがで きる。 $\gamma$ ・ $\alpha$ 各相に非晶質を混在させれば、各相の特質 に加え、表面に緻密性も併せ持たせることができる。

【0031】 本発明に使用される担体の形状は特に制 限はなく、モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、リン グ、フォーム等、何れの形状の担体を用いた場合にも前 述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔 壁で仕切られた多数の貫通孔(セル)で構成されるハニ カム形状の担体(ハニカム担体)を用いた場合に、最も 効果が大きい。

【0032】 ところで、アルカリ金属を触媒として使 用する担体として使用する場合には、特開2000-2 79810公報に開示されているアルガリ金属と反応し やすい成分を組み合わせて用いることも、全体として担 体の劣化抑制効果を一層高めるため好ましい。例えば、 アルカリ金属と反応しやすい成分であるシリカと組み合 わせる場合には、先ずシリカをコートした上にアルミナ を重ねてコートすれば、触媒層からのKの拡散に対し、 先ず耐食材であるアルミナで防御した上で、さらに担体 側に洩れてくるKについては最終的にシリカでトラップ するという異なる作用の2段構えを呈することができ る。

【0033】 また、本願発明者等の発明に係る平成1 3年7月13日出願の特願2001-213258に記 載の方法に基づき、少なくとも1種のアルカリ金属およ び/またはアルカリ土類金属と組み合わせて用いること も、同じく全体として担体の劣化抑制効果を一層高める ため好ましい。アルカリ金属を含む珪酸カリウム(K, SiO<sub>3</sub>)やアルカリ土類金属を含む酸化バリウムと組 み合わせる場合には、例えば、アルミナの上に重ねて珪 酸カリウムをコートしたり、逆に酸化バリウムの上に重 ねてアルミナをコートしたりして、異なる作用の2段構 えを呈することができる。あるいは、アルミナ原料を該 少なくとも1種のアルカリ金属および/またはアルカリー 土類金属と同時に使用することもできる。従って、特願

する。

【0034】 これ等、触媒成分として用いるアルカリ 金属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物 質および/またはアルカリ金属および/またはアルカリ 土類金属と組み合わせる場合においても、アルミナ以外 のシリカ等のコート材も全て実質的にゾルのみを原料と することにより、より好ましい結果が得られる。

【0035】 このように、異なる作用を有する複数成 分をコートする場合には、層状等に分離してコートする 方が各々の作用を効果的に発現し易いが、同じ作用を示 す複数成分の場合には、勿論、混合してコートしても差 し支えない。

[0036] 本発明は、各種担体構成材料に適用し て、その効果を発現するので、セラミック質、メタル質 等、特に担体の材料は制限されないが、例えば酸化物系 セラミックス材料のコージェライト、ムライト、アルミ ナ、ジルコニア、チタニア、スピネル、リン酸ジルコニ ル、チタン酸アルミニウム、Ge-コージェライト、非 酸化物系セラミック材料のSiC、SiN、メタル材料 ではFe-Cr-Al合金等が好適に適用できる。中で もアルカリ金属やアルカリ土類金属による腐食を受けや すい酸化物系セラミックス担体を用いる場合に効果が大 きく、自動車排ガス浄化用触媒の分野で汎用されている コージェライト担体に対して、非常に効果的である。ま た、複数種の材料の混合系、複合系から成る担体、例え ぱコージェライトでムライト粒子やSiC粒子を結合し た材料等からなる担体、特に構成材料としてコージェラ イトを10%以上含むものに対しても好適に適用可能で ある。

【0037】 ハニカム担体の貫通孔形状(セル形状) は、円形、多角形、コルゲート型等のいずれの形状であ ってもよい。また、ハニカム担体の外形は設置する排気 系の内形状に適した所定形状に形成されたものとすると とができる。

【0038】 ハニカム担体のセル密度も特に制限はな いが、6~1500セル/平方インチ(0.9~233 セル/ c m²) の範囲のセル密度であることが、触媒担 体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、20~20 00μmの範囲が好ましい。20~200μmの薄壁の 場合、触媒材から担体壁厚の中心までアルカリ金属およ び/またはアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、 本発明の必要性が高まり、劣化抑止効果も増大する。

【0039】 ハニカム担体の気孔率も特に制限はない が、10%以上、さらには20%以上の高気孔率の場合 には、開気孔を通じてアルカリ金属および/またはアル カリ土類金属の拡散が容易となるため、本発明の必要性 が高まり、劣化抑止効果も増大する。なお、コーティン グ後の担体の熱膨張係数は、自動車排気ガス用に要求さ れる耐熱衝撃性の観点から8.0×10° / ℃以下であ 2001-213258の記載をととに参考までに引用 50 ることが好ましい。4.0×10<sup>-6</sup>╱℃以下がさらに好

ましく、 $2.0 \times 10^{-6}$ /  $\mathbb{C}$ 以下であればエンジンに近い位置にも搭載が可能となる。

【0040】 担体に配置するアルミナの量は、触媒体単位体積あたり換算で0.5~200g/Lが好ましい。0.5g/L未満であると、担体劣化抑止効果が小さく、200g/Lを超えてNOx吸蔵触媒と同一担体に担持すると、ハニカム担体を用いた場合にはセルの目詰まりが生じることがある。好ましくは、10~100g/L、さらに好ましくは30~80g/Lの範囲である。特に、クラック発生の防止及び抗折強度の低下抑制 10と圧力損失とのバランスの点からは、40~70g/Lの範囲であることが好ましい。なお、このアルミナの量には、触媒体の用途に応じて使用される貴金属等に代表される触媒活性成分を高分散させるための高比表面積を有する担持母材として使用されるアルミナの量は含まないことは言うまでもない。

【0041】 担体の上に形成するアルミナ層は、担体の軸方向に対して垂直な断面での焼成後の厚さとして、電子顕微鏡を用いセル一辺の中央付近で隔壁の片側を測定したとき、 $20\mu$ m以下、好ましくは、 $10\mu$ m以下である。 $20\mu$ mを超えると、圧力損失が増加するので好ましくない。

【0042】 アルミナゾルに代表されるコート液の粘度は、通常10000mPa. s以下、好ましくは500mPa. s以下、さらに好ましくは30mPa. s以下である。粘度が10000mPa. sを超えると担体がハニカム体の場合には、コーティングが困難となることがある。また、500mPa. sを超える場合には、使用する担体によっては、目詰まりを起こすことがあるので注意を要する。30mPa. s以下であれば、担体の気孔中にも適度の浸透し、緻密で密着したアルミナ層が形成されるので好ましい。

【0043】 アルミナゾルのpHは、通常2.0~6.0、好ましくは3.0~5.0である。pHが2.0より低いと、担体が耐酸性材質でない場合には、コート液に浸漬することにより腐食することがあるので好ましくない。6.0を超えるとゾル中の粒子が凝集する可能性がある。

【0044】 本発明に係るアルミナの作用を損なわない範囲内であれば、アルミナ中に他の金属および/また 40は金属酸化物、炭化物、窒化物等が含まれていても差し支えない。しかしながら、アルミナは、他の触媒用の貴金属などは含まないことが高温安定性の点で好ましい。さらに、担体をアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含む触媒層と間にはアルミナが単独の層として形成されることがより好ましい。換言すれば、担体とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含む触媒層との間には、本質的にアルミナ層のみが形成されていてもよく。50

後述する如く、他の成分との複合層または他の成分とからなる層の上および/または下に積層されていてもよい。勿論、触媒体とするに際しては、形成する触媒層に

は、いわゆるNOx触媒以外の触媒、例えば、炭化水素などを燃焼するためのPt、Pd、Rh等の貴金属が含まれていてもよいことはいうまでもない。また、NOx触媒層の上に、Pt、Pd、Rh等の貴金属を含む触媒

触媒層の上に、Pt、Pd、Rh等の貴金属を含む層を別途形成させることは何ら制限されない。

【0045】 本発明の触媒体は、別の構成成分からなるNO、吸蔵触媒材、三元触媒に代表される別種の触媒材、Ceおよび/またはZrの酸化物に代表される助触媒材、HC吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、本発明の触媒体の触媒材にこれらを混在させてもよいが、層状に重ねて担持する方が、より耐熱性が高まる点で好ましい。また、一個体の触媒体の上/下流部分に分離して担持することもできる。さらに、別個体として用意されたこれらと、排気系内で適宜組み合わせて用いてもよい。【0046】

び 【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0047】 [アルミナ担持用スラリーの調製] アルミナ担持用スラリーA:市販のィーAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (比表面積:200m²/g) に、市販のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルと水分を添加し、ボットミルにて湿式粉砕するととにより、アルミナ担持用スラリーAを調製した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルの添加量は、その固形分(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾルに含まれるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重量)が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、全Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の50質量%となる量とし、水分についてはスラリーがコーティングしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0048】アルミナ担持用スラリーB:市販のアーA 1,0,粉末の代わりにα-A1,0,粉末を用いたことおよびαアルミナ粉末とA1,0,ゾル中のA1,0,量の比率を1:1、1:0.1、1:0.3の3種類設けたこと以外は、アルミナ担持用スラリーAと同様にして、アルミナ担持用スラリーB1、B2、およびB3を得た。【0049】アルミナ担持用スラリーB4:市販のα-A1,0,粉末に外配で10質量%の有機バインダー(東亞合成社製アクリル系アロンAS-7503)と適当量の水を添加したこと以外は、アルミナ担持用スラリーAと同様にして、アルミナ担持用スラリーB4を得た。

【0050】アルミナ担持用スラリーC:市販の $\gamma$ -A 1,0,粉末の代わりに $\alpha$ -A 1,0,粉末とムライト粉末の1:1の混合物を用いたことおよび $\alpha$ -A 1,0,粉末とムライト粉末の1:1の混合物とA 1,0,ゼル中のA 1,0,量の比率を1:1としたこと以外は、アルミナ担持用スラリーA と同様にして、アルミナ担持用スラリーCを得た。

50 【0051】[NO<sub>x</sub>吸蔵触媒コーティング用スラリー

の調製] 市販の γ - A 1, O, 粉末 (比表面積: 2.00 m <sup>2</sup>/g)を、(NH<sub>3</sub>), Pt(NO<sub>2</sub>),水溶液とKNO<sub>3</sub>水溶 液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪 拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して600℃ で3時間電気炉にて焼成した。こうして得られた(Pt +K)-プレドープァーAl,O,粉末に、市販のAl,O jゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉砕す ることにより、コーティング用スラリーを調製した。 $\gamma$ -Al,O,とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体に スラリーをコーティングし最終的に焼成を経た段階で、 NOx吸蔵触媒担持量が100g/L (ハニカム体積あ たり) である場合に、Ptが30g/cft(1.06g/ L) (ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、 Kが20g/L(ハニカム体積あたり、K元素ベースの 重量)となるよう、混合浸漬の段階で調整した。Al, O,ゾルの添加量は、その固形分が、A1,O,換算で、 全A1,0,の5重量%となる量とし、水分についてはス ラリーがコーティングしやすい粘性となるよう、適宜添 加した。

# 【0052】[サンプル調製]

(実施例1) 先ず、コージェライトハニカム担体 (隔壁 厚:6mil(0.15mm)、セル密度:400cpsi (62セル/cm²)、気孔率30%) を、市販のA1,O すびルに浸漬した。セル内の余分な液を吹き払った後、 担体を乾燥した。Al,O,ゾルの担持量は、焼成後に7 0g/L(ハニカム担体体積)となるよう調整した。一 度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合に は、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得 られたいわゆるプライマリーなアルミナ担持担体(以 下、単に担持担体という。)である、ハニカム体を電気 炉にて600℃で1時間焼成した。焼成後、このハニカ ム体に、前述のNO、吸蔵触媒コーティング用スラリー (以下、「NO<sub>x</sub>吸蔵触媒スラリー」と略称する)をコ ーティングして乾燥する工程を、NO、吸蔵触媒担持量 が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。 その後、再び電気炉にて600℃で1時間焼成し、NO x吸蔵触媒体1を得た。

【0053】(実施例2) A1,O, ゾルを担持した後の 焼成条件を1200 ℃で3時間としたことおよびA1, O, ゾルの担持量が、焼成後にそれぞれ70g/L、30g/L、90g/L(ハニカム担体体積)となるよう 調整してNO, 吸蔵触媒体2(a)、2(b)、および

2(c)を製造したこと以外は、実施例1と同様にして、 $NO_x$ 吸蔵触媒体 $2(a)\sim 2(c)$ を得た。

14

【0054】(実施例3)市販の $A1_2O_3$ ゾルの代わりに、 $\gamma$ アルミナ粉末とアルミナゾルの1:1の混合物であるアルミナ担体スラリーAを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、 $NO_3$ 吸蔵触媒体3を得た。アルミナ担持用スラリーAの担持量は、スラリー中の、 $\gamma$ -A $1_2O_3$ 粉末に由来する $A1_2O_3$ と $A1_2O_3$ ゾルに由来する $A1_2O_3$ との合計で、焼成後に70g/Lとなるように調整した。

【0055】(実施例4)アルミナ担持用スラリーAを担持した後の焼成条件を1200℃で3時間としたこと以外は、実施例3と同様にして、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体4を得た。

【0056】(実施例5)アルミナ担持用スラリーAの代わりに、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体5(a)をアルミナ担持用スラリーB1を使用し、焼成条件は600℃で1時間として製造したことおよびNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体5(b)、5(c)、5(d)、および5(e)をそれぞれアルミナ20担持用スラリーB1、B2、B3、B4を使用し、焼成条件を1200℃で3時間として製造したこと以外は、実施例3と同様にして、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体5(a)~5(e)を得た。

【0057】(比較例および参考例) 実施例1で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、NOx吸蔵触媒スラリーをコーティングして乾燥する工程を、NOx吸蔵触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NOx吸蔵触媒体6を得た。

30 【0058】(実施例6)コージェライトハニカム担体のA1,O,ゾルへの浸漬、担体の乾燥、及びハニカム体の電気炉における600℃で1時間の焼成を2回繰り返したこと以外は実施例1と同様にしてNO、吸蔵触媒体7を得た。A1,O,ゾルの担持量は、2回の焼成後に合計70g/Lとなるように調整した。

【0059】(実施例7)コージェライトハニカム担体への浸漬、担体の乾燥、ハニカム体の電気炉における焼成条件、および担持量について表1および表2に示すようにしたこと以外は実施例2と同様にしてNO、吸蔵触媒体8(a)~8(m)を得た。

[0060]

【表1】

触媒体 No.	8 (a)	8 (b)	8 (c)	8 (d)	8 (e)	8(f)	8 (g)
コ-ト材の 種類	アルミナツ み	アルミナソ ル	アルミナソ・ル	αアルミナ粉末 +アルミナソ・ル	α アルミナ粉末 +アルミナゾル	α アルミナ粉末 +ムライト粉末 +アルミナソ゚ル	アルミナソ・ル
混合比	-		-	1:1	1:1	0.5:0.5:1	•
第1回 焼成条件	1200℃、 3時間	600℃、 1 時間	1200 ℃. 1 時間	1200℃、 3 時間	-	1200℃、 3 時間	1200℃, 3 時間
コ-ト材の 種類	アルミナツ み	アルミナソ ル	アルミナツ ル	アルミナソ・ル	アルミナソ ル	アルミナソ ル	γ アルミナ粉末 +アルミナゾル
混合比	-	-	-	-	-	-	1:1
第2回 焼成条件	1200 ℃, 3 時間	1200℃、 3時間	600℃、 1 時間	600℃、 1時間	600℃、 1 時間	600℃、 1 時間	600℃、 1時間
アルシナ 総担持量	70g/L	70g/L	70g/L	70g/L	70g/L	50g/L (ልን/	70g/L

# [0061]

### \* \*【表2】

_						
触媒体 No.	8 (h)	8(i)	8(j)	8 (k)	8(1)	8 (m)
コ-ト材の 種類	シリカソ゜ル	アルミナツ ル	シリカソ・ル	シリカソ・ル	シリカソ゛ル+アルミナソ゛ル	シリカソ゜ル+アルミナソ゛ル
混合比	-	_	_	-	2:5	2:5
第1回	600℃,	1200℃,	-	-	1200℃,	1200℃、3時間
焼成条件	1時間	3時間		·	3時間	-
コ-ト材の 種類	アルミナソ ル	シリカソ゛ル	アルミナソ あ	アルミナソ ル	_	アルミナツ。ル
混合比	-		-	-	-	
第2回	600℃.	600℃,	600℃,	1200℃.	_	1200℃.
焼成条件	1時間	1時間	1時間	3時間		3時間
アルミナ	30g/L	30g/L	30g/L	30g/L	50g/L	60g/L
総担持量	(シリカ40g/L)	(シリカ40g/L)	(シリカ40g/L)	(シリカ40g/L)	(シリカ20g/L)	(シリカ10g/L)

【0062】[耐久試験]前述のようにして得られたN Ox吸蔵触媒体1、2、3(a)~3(c)、4、5 (a)~5 (e)、6、7、および8 (a)~8 (m) ℃で30時間の加速耐久試験に供した。また、参考例と して、何も担持しないコージェライトハニカム担体を、 同様に加速耐久試験に供した。

【0063】 [担体劣化抑止効果評価] NO<sub>x</sub>吸蔵触媒 体1、2、3(a)~3(c)、4、5(a)~5 (e)、6、7、および8 (a)~8 (m) および比較 例であるNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体6について、外観観察および

電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久試験後の担体の クラック発生の有無、多少を調査した。なお、クラック 発生状況については、クラックの発生が全く認められな を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850 40 かったものを0とし、実用上問題のあるような大きなク ラックが発生したもの10として、クラックの発生程度 を11段階で評価した。さらに、初期および耐久試験後 の抗折強度を比較検討した。それらの結果を表3に示 す。

> [0064] 【表3】

実施例、比較例	NOx吸蔵	クラック発生状況	抗折強度低下率
などの別	触媒体番号	(耐久試験後)	(%) *
実施例 1	1	4	3 4
実施例 2	2 (a)		
実施例2	2 (b)	3	2 5
	1	6	4 6
実施例2	2 (c)	3	2 3
実施例 3	3	5	4 0
実施例 4	4	4	3 2
実施例 5	5 (a)	4	3 6
実施例 5	5 (b)	3	3 1
実施例 5	5 (c)	6	5 1
実施例 5	5 (d)	5	3 8
実施例 5	5 (e)	8	6 6
実施例 6	7	3	2 7
実施例7	8 (a)	2	1 8
実施例7	8 (b)	2	2 2
実施例7	8 (c)	1	1 9
実施例7	8 (d)	1	2 5
実施例7	8 (e)	3	3 0
実施例7	8 (f)	1	2 5
実施例7	8 (g)	1	28
実施例 7	8 (h)	1	7
実施例 7	8 (i)	1	1 4
実施例7	8 (j)	1	7
実施例7	8 (k)	0	3
実施例7	8 (1)	1	9
実施例 7	8 (m)	0	5
比較例	6	10	7.4
参考例	_	0	1
2+ · •			

註:\*

抗折強度低下率= { (初期強度-耐久試験後強度) / 初期強度} × 100 (%)

【0065】 表3に示すように、本発明に基づくNO \*吸蔵触媒体1、2、3 (a)~3 (c)、4、5 (a)~5(e)、7、および8(a)~8(m)(実 施例1~7)は、何れも、アルミナを含まないNO<sub>x</sub>吸 蔵触媒体6(比較例)より、担体のクラック発生が少な く抑えられ、かつ強度低下も小さく抑えられたことがわ かる。上記の結果から、アルミナ単独を配置した場合に は、アルミナゾルを使用した場合が、アルミナ粉末とア ルミナゾルとを併用した場合と比較してより優れたNO \*吸蔵触媒体が得られる傾向があることが示された。ま た、アルミナ粉末間の比較では、有機バインダーを使用 したものは、他のものと比較して、効果が必ずしも充分 ではなく、また、α体のものがγ体のものよりも優れる という傾向が認められた。焼成条件に関しては、髙温で ある1200℃での焼成が好ましく、また、2回焼成の 方が1回焼成よりも好ましい結果を示した。さらに、シ リカとアルミナを併せ配置することで、より優れたNO\* \*\*吸蔵触媒体が得られることが判明した。

[0066]

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒体は、触媒成分として用いるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属に対して反応性の低いアルミナを、所望により触媒成分として用いるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属と反応しやすい物質および/またはアルカリアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を担体内および/または担体のセル壁表面に予め配置したことにより、高温に晒されても、担体は、アルミナによって触媒材中のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属から保護され、担体との反応は抑えられる。その結果、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、上記のような触媒材を搭載して長期間使用しても、触媒体の長期使用が可能となる。

# フロントページの続き

# (72)発明者 髙木 茂和

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

F ターム(参考) 4D048 AA06 AB02 BA01Y BA02Y
BA03X BA10X BA14X BA15Y
BA30X BA41X BB02 EA04
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A
BA01B BA02A BA02B BA13A
BA13B BA17 BB02B BC01A
BC02A BC03A BC03B BC04A
BC08A BC09A BC75B CA02
CA03 CA08 CA13 EA02X
EA19 EB11 EB12Y EB15Y
EC22 EC26 ED06 FA03 FA04
FB15 FB23 FB29 FC07